Ueber

Trimethyl- und Triäthylarsenbenzbetaïn

und

deren Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Hilmar Klatt

aus Elbing, Westpreussen.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Dem Andenken seines Vaters

sowie

seiner lieben Mutter

in

Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0212

Einleitung.

Im Jahre 1760 wurde von Cadet[1] die erste organische Arsenverbindung erhalten, die den Namen „Cadets rauchende arsenikalische Flüssigkeit“ führte, und mit deren Darstellung und Formelergründung sich später viele hervorragende Chemiker wie Duraude, Thenard, Berzelius und Dumas beschäftigten, ohne jedoch die wahre Zusammensetzung dieser Substanz auffinden zu können.

Dies gelang erst Bunsen[2] im Jahre 1839.

Die Arsenverbindungen waren in damaliger Zeit von grossem Interesse; sie gerade boten uns zuerst ein isolirbares Radical und wurden von Frankland[3] und Kekulé[4] mit dazu benutzt, um den Begriff „Chemischer Werth“ genau festzustellen.

Während die Arsenverbindungen der aliphatischen Reihe schon verhältnissmässig früh entdeckt und in der Folgezeit in einem umfangreichen Masse studirt und dargestellt wurden, gelang es dagegen erst in jüngster Zeit, das Arsen in die aromatische Reihe einzuführen.

---

[1] Mem. de Math. et Phys. des avants et rang. 3, 363.

[2] Ann. 31, 175.

[3] Ann. 85, 368.

[4] Ann. 106, 129.

Diese neue Periode eröffnete A. Michaelis; sie bezeichnete einen bedeutsamen Abschnitt in der Geschichte der organischen Arsenverbindungen.

Seine erste Arbeit beruhte auf der Darstellung des Monophenylarsenchlorürs oder Phenylchlorarsins, das den Ausgangspunkt für die weiteren Arsenverbindungen bildete, und von denen ich nur einige, welche die vorliegende Abhandlung berühren, anführen möchte.

Zu dem Phenylarsenchlorür gelangte A. Michaelis auf verschiedene Weise und zwar:

1) durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Benzol im Phosphenylapparat[1]. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$As Cl_3 + C_6 H_6 = C_6 Hs As Cl_2 + HCl;$$

2) durch Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl[2]

$$Hg(C_6 H_5)_2 + 2 As Cl_3 = 2 . (C_6 H_5) As Cl_2 + Hg Cl_2;$$

3) durch längeres Erhitzen von Triphenylarsin mit Arsenchlorür[3] auf 250°

$$(C_6 H_5)_3 As + 2 As Cl_3 = 3 . C_6 H_5 As Cl_2.$$

Der Versuch, das Monophenylarsenchlorür aus Benzol und Arsenchlorür nach der Friedel und Crafts'schen Synthese zu gewinnen, führte zu negativen Resultaten.

Das nach den obigen Methoden erhaltene Monophenylarsenchlorür bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die bei 252—255° siedet, an der Luft nicht raucht und bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen, in der Wärme dagegen einen scharfen, stechenden Geruch besitzt.

Das Phenylarsenchlorür verbindet sich leicht mit Chlor zum Monophenylarsentetrachlorid $C_6 H_5 As Cl_4$, welches sich mit Wasser unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung in die Monophenylarsinsäure $C_6 H_5 As O . (OH)_2$ umsetzt.

---

[1] Ann. 201, 193.
[2] Ann. 201, 197.
[3] Ber. 15, 2876.

Die höheren Homologen, die Tolylarsenverbindungen, sind gleichfalls von A. Michaelis und La Coste[1] erforscht worden.

Im experimentellen Theil meiner Abhandlung werde ich auf die Eigenschaften dieser Monotolylarsenverbindungen und einiger Derivate, wie sie von oben genannten Autoren gefunden worden, näher eingehen und das Verhalten der von ihnen hergestellten Verbindungen im Vergleich zu den von mir auf eine andere Weise gewonnenen Producten genauer beschreiben.

Ebenso ist dann später noch von A. Michaelis und La Coste über die entsprechenden ortho-Verbindungen berichtet worden.

Eine sehr glatt verlaufende Reaction wandten A. Michaelis und Reese[1] zur Darstellung der tertiären Arsine mit aromatischen Radicalen an, die sehr gute Ausbeute lieferte und von allgemeiner Anwendbarkeit war. Diese Synthese beruht darauf, dass bei der Einwirkung von Phosphor- oder Arsenchlorür (ein Molekül) auf Monobrombenzol (drei Moleküle) bei Gegenwart der genügenden Menge Natrium der Phosphor bezw. das Arsen die drei Benzolreste bindet, während das Chlor des Arsenchlorürs und das Brom des Brombenzols mit dem Natrium Chlor- und Bromnatrium bilden.

$$As Cl_3 + 3 . C_6 H_5 Br + 6 Na = 3 Na Br + 3 Na Cl + (C_6 H_5) 3 As.$$

Auf diese Weise wurden die analogen Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen von A. Michaelis und seinen Schülern erhalten; so das Triphenylphosphin, -arsin und -stibin von A. Michaelis und Reese; das Tritolylphosphin von Ohm; das Tritolylarsin von Hosseus u. a. m.

Die Elemente der Stickstoffgruppe sind in allen diesen Verbindungen dreiwerthig. Die meisten addiren jedoch direct

---

[1] Ann. 201. 246.

[2] Ber. XV, 1610.

Chlor, Schwefel u. s. w., indem sie dabei in den fünfwerthigen Zustand übergehen.

Dieser Thatsache verdanken wir die Bildung einer Reihe weiterer Verbindungen, wie z. B. des Triphenylphosphorbetaïns[1], das durch Addition von Triphenylphosphin und Monochloressigsäureäthylester und Behandeln des Productes mit conc. Natronlauge oder conc. Natriumcarbonatlösung entsteht:

I.

$$(C_6H_5)_3P + Cl.CH_2.COOC_2H_5 =$$

$$(C_6H_5)_3 \equiv P < \begin{matrix} Cl \\ CH_2COOC_2H_5. \end{matrix}$$

II.

$$(C_6H_5)_3 \equiv P < \begin{matrix} Cl \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} + Na(OH) =$$

$$(C_6H_5)_3 \equiv P < \begin{matrix} CH_2CO \\ O\text{———} \end{matrix} + C_2H_5.OH + NaCl.$$

Einen ähnlichen Valenzwechsel zeigt ferner das Phosphoratom im Tolyldimethylphosphin bei der Anlagerung von Jodmethyl, woraus dann durch Oxydation, wie unten angegeben, das Trimethylphosphorbenzbetaïn von A. Michaelis und Czimatis hervorgeht.

Da zur Zeit die entsprechenden Arsenverbindungen unbekannt waren, so veranlasste Herr Professor Dr. Michaelis mich, das der letzteren Base gleich constituirte Arsenbetaïn zu erforschen, bezw. dessen Aufbau nach Analogie der Phosphorverbindung zu versuchen.

Die näheren Details hierüber sind in dem zweiten Theil dieser Arbeit niedergelegt.

Bevor ich die Beschreibung der Darstellung, der Eigenschaften und der Spaltungsproducte des Trimethylarsenbenzbetaïns und einiger Abkömmlinge beginne, sei mir noch eine kurze Betrachtung über das bereits Bekannte der Stickstoff- und Phosphorbetaïne gestattet.

---

[1] A. v. Gimborm, Diss. Rostock.

Als A. W. Hofmann[1] im Jahre 1862 das Verhalten von Triäthylamin gegen Monochloressigsäureäthylester untersuchte, erhielt er durch Erhitzen dieser Substanzen das Chlorid einer Base, dessen Bildung nach folgender Gleichung verläuft:

$$(C_2H_5)_3N + ClCH_2COOC_2H_5 =$$
$$(C_2H_5)_3 \equiv N < \begin{matrix} Cl \\ CH_2COOC_2H_5. \end{matrix}$$

Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Reactionsproduct gewann er die freie Base, die mit Salpetersäure und Jodwasserstoff krystallisirte Verbindungen eingeht, und die er für Triäthylglykokoll ansprach. Dieselbe Methode führte ihn bei Anwendung von Triäthylphosphin zu der analogen Phosphorverbindung.

Diese Körper boten indess erst erhöhtes Interesse dar, als O. Liebreich[2] im Jahre 1869 durch Oxydation des Neurins, des Trimethyloxäthylammoniumhydroxyds, eines Zersetzungsproductes des Protagons, zu dem trimethylirten Glykokoll gelangte, welches er seiner Entstehungsweise zu Folge als Oxyneurin bezeichnete.

Liebreich[3] und Scheibler[4] glückte die synthesische Darstellung leicht, indem sie den etwas modificirten Hofmann'schen Versuch auf Trimethylamin und Monochloressigsäure ausdehnten.

Als Scheibler[5] diesem Trimethylglykokoll später noch im Safte der Runkelrübe (Beta vulgaris) begegnete und die Indentität dieser Substanz mit dem von Liebreich aus dem Neurin hergestellten Trimethylglykokoll dargethan, wurden alle Glieder dieser Körperclasse mit dem Namen „Betaïn" belegt.

---

[1] Lond. R. S. Proc. XI, 525; Cpt. r. LIV, 252 B. 1862, 333.
[2] Ber. II, 12 u. 167.
[3] Ber. III, 161.
[4] Ber. II, 292; III, 151.
[5] Zeitschrift für Chemie IX, 279.

Diesen Betaïnen schlossen sich bald darauf noch einige andere an, so das Triäthylphosphorbetaïn von Letts[1] und das von Meyer[2] erhaltene Trimethylphosphorbetaïn, für deren Bildung auch das Hofmann'sche Princip zu Grunde gelegt wurde.

P. Griess[3] zeigte, dass durch Einwirkung von Amidobenzoësäure auf Jodmethyl in alkalischer Lösung das Jodid des Trimethylbenzbetaïns:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N\equiv(CH_3)_3\,J \\ COOH \end{matrix}$$

hervorging; in ähnlicher Weise entstand auch das Trimethylanisbetaïn. Beide stellten die ersten Repräsentanten der Benzolreihe vor.

Späterhin veröffentlichten A. Michaelis und Czimatis[4], wie schon oben erwähnt, ihre Versuche über das Trimethylphosphorbenzbetaïn; und zwar gingen sie dabei von dem Monotolylphosphorchlorür aus, in welchem sie die beiden Chloratome durch Methylgruppen ersetzten:

$$C_7H_7PCl_2 + Zn(CH_3)_2 =$$
$$C_7H_7P.(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

An das Dimethyltolylphosphin lagerten sie Jodmethyl an:

$$C_7H_7-P=(CH_3)_2 + CH_3J =$$
$$C_7H_7-P\equiv(CH_3)_3\,J.$$

Das Jod in dem so erhaltenen Trimethyltolylphosphoniumjodid wurde durch Chlor substituirt und das Chlorid in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, wodurch sie dann zu dem Trimethylphosphorbenzbetaïnchlorid gelangten, aus welchem sie mittelst Alkali das freie Betaïn isolirten:

I.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} P\equiv(CH_3)_3\,Cl \\ CH_3 \end{matrix} + 3\,O =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} P\equiv(CH_3)_3\,Cl \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

[1] Trans. Roy. Soc. Edinb. v. XXX p. I. 275 ff.
[2] Ber. IV, 734.
[3] Bericht VI, 585.
[4] Inaug. Dissert. Tübingen 1882.

II.

$$C_6H_4<\begin{matrix}P\equiv(CH_3)_3\,Cl\\COOH\end{matrix} + Na.OH =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}P\equiv(CH_3)_3\\COO\end{matrix} + NaCl + H_2O.$$

Obgleich sowohl die Betaïne der aliphatischen Reihe, die sich vom freien Glykokoll ableiten lassen, das zugleich eine Carboxyl- und eine Amidogruppe besitzt, und jedenfalls ein inneres Salz:

$$CH_2<\begin{matrix}N\equiv H_3\\COO\end{matrix}$$

darstellt, wie die Betaïne der aromatischen Reihe, welche innere Anhydride von trialkylirten Amidobenzoesäuren:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N\equiv(R)_3\\COO\end{matrix}$$

vorstellen, eine gleiche Constitution aufweisen, lassen die Vertreter dieser beiden Gruppen doch eigenthümliche Verschiedenheiten erkennen.

Während den Betaïnen der Fettreihe noch ganz der Charakter der Amidosäuren eigen ist, indem sie sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze einzugehen vermögen, ist die letztere Eigenschaft den Betaïnen der Benzolreihe vollständig abhanden gekommen, so dass sie eigentlich nur mit Unrecht den Säuren zugezählt werden können, daher auch nicht, wie z. B. das Trimethylphosphorbenzbetaïn, als Trimethylphosphidobenzoesäure bezeichnet werden dürfen.

Die aromatischen Betaïne verhalten sich ganz wie organische Basen.

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Monotolylarsenchlorürs diente mir das Tritolylarsin, welches von Hosseus[1] nach derselben Methode erhalten wurde, vermittelst welcher A. Michaelis und Reese[2] das Triphenylarsin gewannen.

Arsenchlorür und Natrium wurden im Ueberschuss angewandt und zwar in folgendem Verhältniss: 100 gr para-Bromtoluol wurden mit 64 gr Arsentrichlorid und 30 gr Natrium mit dem vierfachen Volumen Aether 24 Stunden bei Eiskühlung, dann fernere 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur am Rückflusskühler der Einwirkung überlassen.

Die Reactionsflüssigkeit wurde hierauf durch ein Faltenfilter filtrirt, der Rückstand mit wasserfreiem Aether nachgewaschen und darauf das Lösungsmittel zum grössten Theil abdestillirt. Auf Alkoholzusatz wird das Tritolylarsin als fein vertheiltes Krystallmehl ausgefällt, welches, mit Alkohol auf der Saugpumpe gewaschen, rein weiss und völlig geruchlos erhalten wird und den Schmelzpunkt 146° zeigt.

[1] Inaugural-Dissert. Rostock.

[2] Ber. XV. 1610.

Der Theorie nach erfolgt die Umsetzung in folgendem Gewichtsverhältniss: 100 gr Bromtoluol, 35,38 gr Arsenchlorür und 26,86 gr Natrium.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3\ C_7H_7Br + AsCl_3 + 3\ Na_2 = 3\ NaCl + 3\ NaBr + As(C_7H_7)_3.$$

Para Monotolylarsenchlorür.

$$C_6H_4 \begin{cases} As=Cl_2 \\ CH_3. \end{cases}$$

A. Michaelis und La Coste[3] haben bereits früher darüber berichtet.

Sie erhielten das Chlorür aus Quecksilberditolyl und Arsentrichlorid.

Zur Darstellung von Quecksilberditolyl benutzten sie das beim Bromiren von Toluol entstehende Ortho- und Paragemisch und stellten daraus durch längeres Kochen mit 1½procentigem Natriumamalgam unter Zusatz von Petroleum und Essigäther die Quecksilberverbindung dar.

Die beiden hierbei entstehenden isomeren Quecksilberditolyle trennten sie in der von Ladenburg angegebenen Weise durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol und erhielten so etwa zu zwei Dritteln der Gesammtmenge das bei 235° schmelzende, in verfilzten Nadeln krystallisirende Quecksilberditolyl und zu etwa ein Drittel die bei 107° schmelzende, in grossen Tafeln krystallisirende, isomere Verbindung.

Da bei dieser unter 140° verlaufenden Reaction eine molekulare Umlagerung beim Eintritt des Quecksilbers an Stelle des Broms im Monobromtoluol nicht wohl anzunehmen ist, so lässt sich, dem Mengenverhältniss der beiden Quecksilberditolyle und dem der beiden Monobromtoluole entsprechend, das hochschmelzende Quecksilber-

[3] Ann. 201, 248.

ditolyl als die Paraverbindung, das niedrig schmelzende als die Orthoverbindung betrachten.

Als einzige Methode, welche sich mit Aussicht auf Erfolg zur Darstellung der, namentlich ihrer Isomerieverhältnisse wegen, sehr interessanten Monotolylverbindungen verwerthen liess, konnte nach den bei der Untersuchung der analogen Phenylverbindungen gesammelten Erfahrungen für A. Michaelis und La Coste[1] nur die Einwirkung von Quecksilberditolyl auf Arsenchlorür in Betracht kommen, besonders da bei den auf diesem Wege entstehenden Monotolylarsenverbindungen ein gewisser Rückschluss auf die Stellung der CH_3- und $AsCl_2$-Gruppe im Phenylrest möglich ist.

Kochte man das bei 235° schmelzende Paraquecksilberditolyl mit überschüssigem Arsenchlorür[2], so resultirte beim Fractioniren ein zwischen 260° und 270° destillirender Antheil, aus welchem sich beim längeren Stehen oder Abkühlen ein in farblosen Tafeln krystallisirender Körper abscheidet.

Dieses Paramonotolylarsenchlorür bildet farblose Krystalle, die nach mehrmaligem Schmelzen und Abgiessen des zuletzt erstarrenden Antheils ziemlich constant bei 31° flüssig wurden und bei 267° ohne Zersetzung siedeten.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, findet sich von A. Michaelis[3] ein Bericht in der Litteratur, in welchem eine Bildungsweise des Monophenylarsenchlorürs aus Triphenylarsin und Arsentrichlorid angegeben ist.

Auf Anrathen des Herrn Professor Dr. Michaelis versuchte nun Verfasser, das Tritolylarsin in ähnlicher Weise in das Monotolylarsenchlorür überzuführen, und zwar wurde zur möglichst vollständigen Umsetzung eine ziemlich hohe Temperatur, 280—290°, bewirkt.

[1] Ann. 201, 197.
[2] Ann. 201, 248.
[3] Ber. XV, 2876.

Die Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung erläutern:

$$(C_7H_7)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_4 \begin{cases} As = Cl_2 \\ CH_3. \end{cases}$$

Das Tritolylarsin wurde im grossen Ueberschuss, etwa der zehnfachen Menge, Arsentrichlorid gelöst und im zugeschmolzenen Rohr 48 Stunden lang der obigen Temperatur ausgesetzt. Das erhaltene Product wurde hierauf durch Destillation von dem unzersetzten Arsenchlorür getrennt und die Rohfraction wiederholt fractionirt.

Nach Erwarten sollte der bei 267—269° übergehende Theil beim Abkühlen erstarren, doch blieb die klare, stark Licht brechende Flüssigkeit selbst in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz auch beim Reiben mit einem Glasstabe fast unverändert; meistens trat eine nur schwache Trübung auf. In einem Kältegemisch von fester Kohlensäure und Aether dagegen erstarrte die Verbindung zu einer festen Masse, die jedoch bei weit unter 0° sich wieder gleichmässig verflüssigte, so dass auch auf diesem Wege die Isolirung der beiden Isomeren nicht bewerkstelligt werden konnte.

Da die Paraverbindung fest werden musste, so lag die Vermuthung nahe, dass sich ein Gemisch von Ortho- und Paramonotolylarsenchlorür gebildet haben könnte.

Zur Feststellung sollte mir die Schmelzpunktdifferenz der beiden hieraus erhältlichen Arsinsäuren dienen. Zu dem Zweck wurde nach A. Michaelis und La Coste[1] das Monotolylarsenchlorür mit Chlor behandelt, das durch Addition entstandene Monotolylarsentetrachlorid mit Wasser zerlegt, um die Arsinsäure zu erhalten.

$$C_6H_4 \begin{cases} As \\ CH_3 \end{cases} Cl_4 + 3\,H_2O =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} As \equiv O\,(OH)_2 \\ CH_3 \end{cases} + 4\,HCl.$$

[1] Ann. 201, 256.

Bei dieser heftigen Reaction entwickeln sich grössere Mengen von Salzsäure. Da diese bedeutende Mengen der Tolylarsinsäure zu lösen im Stande ist, so wurde die Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser verjagt. Der Rückstand wurde in heissem Wasser gelöst, und es resultirten nach dem Erkalten nadelförmige Krystalle, die nochmals umkrystallisirt schön ausgebildete, lange, dünne Nadeln lieferten, welche, erhitzt ohne zu schmelzen, unter Abscheidung von Arsen verkohlten.

Dies war also die Paratolylarsinsäure.

Aus den eingeengten Mutterlaugen gelangte ich noch zu einer anderen Arsinsäure, die, wiederholt umkrystallisirt, sich in kleinen verfilzten Büscheln ausschied, die bei 150° zu erweichen begannen und gegen 159° schmolzen, sich somit als die Orthomonotolylarsinsäure documentirten.

Die Eigenschaften dieser beiden Arsinsäuren, die zu etwa gleichen Theilen aus dem Paramonotolylarsenchlorür erhalten wurden, stimmten mit den aus Quecksilberditolyl dargestellten Verbindungen völlig überein.

Da die hohe Temperatur die Umlagerung zu bedingen schien, so wurde das Tritolylarsin mit Arsentrichlorid 48 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 230—240° erhitzt, das Arsenchlorür wie vorher entfernt und durch fractionirte Destillation von 267—269°, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit gewonnen, die beim Abkühlen erstarrte. Durch gelindes Erwärmen ging die feste, krystallinische Masse wieder in eine Flüssigkeit über, aus welcher bei gewöhnlicher Temperatur das Paramonotolylarsenchlorür in grossen Tafeln krystallisirte, die bei 31° flüssig wurden und bei 267° im Kohlensäurestrom unzersetzt siedeten, also dieselben Eigenschaften wie das aus Quecksilberditolyl hergestellte Präparat aufwiesen.

Ganz rein wurde das Paratolylarsenchlorür durch nochmalige Fraction oder durch wiederholtes Schmelzen und Abgiessen des zuletzt erstarrenden Antheils erhalten. Das durch gelindes Erwärmen verflüssigte reine Chlorür

erstarrt in gewöhnlicher Temperatur beim Umschwenken des Gefässes ganz plötzlich, indem es zugleich die Wandungen mit sehr langen, dünnen Nadeln überzieht.

Die Verbrennung von 0,316 g Substanz führte zu folgenden Zahlen: 0,4091 CO_2 = 0,111573 C; 0,0858 H_2O = 0,009533 H.

Berechnet für $C_7 H_7 As Cl_2$:	Gefunden:
C = 35,44 %	C = 35,31 %.
H = 2.95 %	H = 3,02 %.

Die Theorie verlangt aus 348 g Tritolylarsin 711 g Tolylarsenchlorür. Die Ausbeute war indessen geringer, da nebenher wahrscheinlich auch die hochsiedende Ditolylverbindung entstanden war, die sich freilich durch nochmalige Behandlung mit Arsenchlorür wiederum in die Monoverbindung umsetzte.

Bei der Darstellung des Tolylarsenchlorürs ist es rathsam, die Wärme im Schiessofen möglichst innerhalb der angeführten Grade zu erhalten, da die Ausbeute unter anderen Versuchsbedingungen sich wesentlich reducirte, wie dies aus vielen Versuchen hervorging.

Die Umwandlung des Tritolylarsins in ein Gemenge von Para- und Orthomonotolylarsenchlorür veranlasste mich, das Verhalten von Arsenchlorür auf Tolylarsin bei erhöhter Temperatur näher zu verfolgen.

Ein weiterer Versuch, die gänzliche Umlagerung durch 48 Stunden langes Erhitzen bei 300—315° herbeizuführen, gelang auch in der That vollkommen. Die bei 267° übergehende Fraction stellte eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die sich in einer Kältemischung weder trübte, noch fest wurde, während das bei 280—290° gewonnene Product eine Trübung durch die Anwesenheit des Paratolylarsenchlorürs erfuhr.

Zur Charakterisirung wurde das Orthotolylarsenchlorür mittelst Chlor wieder in das Tetrachlorid verwandelt und dieses durch Wasser in die Arsinsäure zerlegt, die sich als Orthoverbindung erwies. Die Para-

säure, die sich ihrer Schwerlöslichkeit zufolge sonst zuerst ausschied, konnte nicht aufgefunden werden; es resultirte nur die Orthosäure.

Es war somit die interessante Thatsache zu verzeichnen, dass bei der Einwirkung von Arsentrichlorid auf Paratritolylarsin dieses durch molekulare Umlagerung sich vollständig in eine Orthoverbindung umgesetzt hatte.

Bei der zuletzt angeführten Temperatur hatten sich schon grössere Mengen von kohligen Rückständen in den Röhren abgelagert, und war die Ausbeute demzufolge auch sehr gering.

Ein anderer bei 330° ausgeführter Versuch liess fast nur Zersetzungsproducte und unverändertes Arsenchlorür hervorgehen. Während sich sonst in der Röhre fast kein Druck zeigte, war in diesem Falle ein ziemlich starker Druck vorhanden. 12 g Tritolylarsin lieferten nur äusserst wenig Chlorür. In Folge dessen konnte nach der Fractionirung und Zersetzung des Tetrachlorids der geringen Menge wegen ein Charakteristicum für die Orthostellung der Arsinsäure kaum noch festgestellt werden.

Diäthyltolylarsin.

$$C_6H_4 \begin{cases} As = (C_2H_5)_2 \\ CH_3. \end{cases}$$

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Monophenylarsenchlorid stellten A. Michaelis und La Coste[1] das Triäthylphenylarsin dar. In der ähnlichen Weise gelangte ich zu der analogen Tolylverbindung.

Der Theorie nach treten 123 g Zinkäthyl mit 237 g Tolylarsenchlorür zusammen in Action.

Angewandt wurde ersteres im Ueberschuss und zwar 10 g Zinkäthyl auf 15 g Tolylarsenchlorür. Die Ein-

[1] Ann. 201, 212.

wirkung dieser beiden Körper auf einander war eine sehr energische, so dass ich die Componenten mit Aether verdünnte und das Tolylarsenchlorür durch einen Tropftrichter unter Eiskühlung zu dem unter Kohlensäure befindlichen Zinkäthyl tropfen liess. Es trat hierbei zuerst eine schwache, späterhin eine sehr deutliche Ausscheidung der Zinkdoppelverbindung auf. Die Flüssigkeit wurde noch einige Zeit der Einwirkung überlassen, der Aether zum grössten Theil abdestillirt, dann Wasser langsam in kleinen Portionen hinzugefügt, wobei das unzerlegte Zinkäthyl unter lebhafter Erwärmung zerfiel, indem sich Zinkoxyd ausschied, während Aethan sich mit den Aetherdämpfen verflüchtigte. Die Zinkdoppelverbindung wurde hierauf mit Natronlauge zersetzt und soviel Lauge noch zugegeben, bis sämmtliches Zinkoxyd in Lösung ging. Die zum Theil suspendirte, zum Theil als Oel auf der Flüssigkeit schwimmende Base wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, im Scheidetrichter von der Lauge getrennt, der Auszug auf dem Wasserbade vom Aether befreit und mit einigen Stücken festen Kalis getrocknet. Zum Schluss wurde die wasserfreie Base, da sie sich leicht oxydirt, im Kohlensäurestrom destillirt.

Das Paradiäthyltolylarsin bildet eine farblose, stark lichtbrechende, unangenehm aber nur schwach riechende Flüssigkeit, die ziemlich constant bei 250° übergeht und bei —21° nicht erstarrt.

Das Diäthyltolylarsin lässt sich mit Alkohol, Aether und Benzol klar mischen; in Wasser ist es dagegen unlöslich.

Wurde die Destillation ohne Kohlensäure vorgenommen, oder blieben die Aetherauszüge längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so resultirte nach dem Uebergehen des Arsins ein dunkelgelbes Oel, jedenfalls das Oxyd, und das Thermometer stieg dann im weitern Verlauf sehr rasch von 250 auf über 360°.

I.

$$C_6H_4 \begin{cases} As = Cl_2 \\ CH_3 \end{cases} + Zn(C_2H_5)_2 =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} As - Cl_2 \cdot Zn(C_2H_5)_2 \\ CH_3. \end{cases}$$

II.

$$C_6H_4 \begin{cases} As \equiv Cl_2\,Zn(C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{cases} + 2\,Na \cdot OH =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} As = (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{cases} + 2\,NaCl + Zn(OH)_2.$$

Die Analyse der Verbindung ergab:

0,2632 g Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt: 0,5669 CO_2 = 0,1546 C; 0,1804 H_2O = 0,02004 H.

Für $C_{11}H_{17}As$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,93 %	C = 58,74 %.
H = 7,58 %	H = 7,62 %.

Tolylmethyldiäthylarsoniumjodid.

$$C_6H_4 \begin{cases} As \equiv (C_2H_5)_2 \cdot CH_3J \\ CH_3. \end{cases}$$

Während Jodmethyl sich mit dem Dimethyltolylphosphin[1] unter heftiger Reaction vereinigt, so dass man zweckmässig zu der ätherischen Lösung das Phosphin hinzufügt, tritt beim Arsen die Reactionsfähigkeit in lange nicht so hohem Maasse hervor.

Das Monophenyltrimethylarsoniumjodid stellten A. Michaelis und La Coste[2] durch Erhitzen von Jodmethyl mit Dimethylphenylarsin im zugeschmolzenen Rohr auf 100° dar.

Aehnlich gelang es mir auch, die Tolylverbindung zu erhalten.

Beim Zusammengiessen von Jodmethyl mit dem Arsin

[1] Ber. XV., 2015.

[2] Ann. 201, 212.

mischten sich beide Flüssigkeiten klar; man bemerkt nach einiger Zeit eine Trübung, nach längerer Zeit tritt eine krystallinische Ausscheidung ein, doch mussten die Componenten zur vollständigen Addirung des Jodmethyls im Wasserbade noch fünf Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt werden. Das im Ueberschuss befindliche unveränderte Jodmethyl wurde abdestillirt und das in Wasser gelöste Jodid mittelst Aether in kleinen, farblosen Kryställchen gefällt, die sich leicht in Alkohol lösten und bei 220° schmolzen. Nach längerem Aufbewahren färbte sich das Präparat etwas gelb.

$$C_6H_4 \begin{cases} As = (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{cases} + CH_3J =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} As \equiv (C_2H_5)_2 \,.\, CH_3J \\ CH_3. \end{cases}$$

Die Jodbestimmung lieferte auf die Formel $C_{12}H_{20}AsJ$ einen stimmenden Werth.

0,2191 g Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, das Jod mit Silbernitrat ausgefällt, abfiltrirt, das Filter verascht und das Jodsilber schwach geglüht. Es hinterblieb 0,1399 Ag J = 0,0756 J.

Berechnet:	Gefunden:
34,69 % J.	34,55 % J.

Triäthyltolylarsoniumjodid.

$$C_6H_4 \begin{cases} As \equiv (C_2H_5)_3J \\ CH_3. \end{cases}$$

Diese Verbindung wird in analoger Weise wie das Methyldiäthyltolylarsoniumjodid durch fünf Stunden langes Erhitzen am Rückflusskühler dargestellt:

$$C_6H_4 \begin{cases} As = (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{cases} + C_2H_5J =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} As \equiv (C_2H_5)_3J \\ CH_3. \end{cases}$$

Nach dem Erkalten erstarrte die bräunlich gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit. Zur Entfernung des unveränderten

Jodäthyls wurde die Krystallmasse auf dem Wasserbade erhitzt, wobei dieselbe zerfloss, in Wasser gelöst und filtrirt. Die klare, schwach gefärbte Lösung wurde mit einer Spur Natronlauge versetzt und mit Thierkohle gekocht, wodurch die Flüssigkeit entfärbt wurde. Nach dem Eindampfen erhielt ich das Triäthyltolylarsoniumjodid gut krystallinisch.

Bei Anwendung von käuflichem nicht rectificirtem Jodäthyl, welches wohl mit höheren Jodproducten verunreinigt war, erstarrte das Jodid nicht gleich, sondern erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator. Wenn man das Product aus einer alkoholischen Lösung mittelst Aether fällte, so sammelte es sich an den Gefässwandungen und dem Boden in Form kleiner Tröpfchen an, die, vom Fällungsmittel abgegossen, auch nicht gleich, sondern erst nach einiger Zeit krystallinisch wurden.

Aus Wasser gewinnt man das Tolyltriäthylarsoniumjodid in farblosen, prismatischen Krystallen von bitterem Geschmack. In Alkohol löst es sich leicht auf und wird durch Aether hieraus in äusserst zarten Nädelchen abgeschieden, die sich am Licht unter Jodabscheidung bald gelb färben und bei 230° schmelzen.

Aus einer concentrirten, mit sehr wenig Tolyltriäthylarsoniumhydroxyd versetzten Lösung krystallisirt es in farblosen Tafeln, die lichtbeständig sind.

Im Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt, spaltet sich das Jodid in seine Componenten:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (C_2H_5)_3J \\ CH_3 \end{matrix} =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As = (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix} + C_2H_5J.$$

0,1527 g Substanz lieferten 0,0935 AgJ = 0,05054 J.

Für $C_{13}H_{22}AsJ$.

Berechnet:	Gefunden:
J = 33,333 %	J = 33,156 %

Tolyltriäthylarsoniumhydroxyd.

$$C_6H_4<\begin{matrix}As\equiv(C_2H_5)_3.(OH)\\CH_3.\end{matrix}$$

Um das Tolyltriäthylarsoniumjodid in das entsprechende Hydroxyd überzuführen, wurde ersteres in Wasser gelöst und längere Zeit, ungefähr zwei bis drei Stunden, auf dem Wasserbade mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, bis eine kleine filtrirte Probe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung mehr durch Jodsilber ergab.

$$2.\left[C_6H_4<\begin{matrix}As\equiv(C_2H_5)_3J\\CH_3\end{matrix}\right]+Ag_2O+H_2O=$$
$$2.\left[C_6H_4<\begin{matrix}As\equiv(C_2H_5)_3OH\\CH_3\end{matrix}\right]+2AgJ.$$

Die Flüssigkeit wird durch Filtration von dem Silberoxyd und Jodsilber gesondert und auf dem Wasserbade eingedampft.

Das Tolyltriäthylarsoniumhydroxyd hinterblieb dann als eine farblose, dicke, syrupartige Masse, die von äusserst feinen Nädelchen durchsetzt erscheint, stark basische Eigenschaften besitzt und besonders in Lösung sehr begierig Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft anzieht, die beim Ansäuern massenhaft entweicht.

Längere Zeit (acht Wochen) über Schwefelsäure im evacuirten Exsiccator aufbewahrt, war es nicht in fester Form zu erhalten.

Tolyltriäthylarsoniumchlorid

$$C_6H_4<\begin{matrix}As\equiv(C_2H_5)_3Cl\\CH_3\end{matrix}$$

entsteht durch Neutralisation des Tolyltriäthylarsoniumhydroxyds mit Salzsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}As\quad(C_2H_5)_3.OH\\CH_3\end{matrix}+HCl=$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}As\equiv(C_2H_5)_3.Cl\\CH_3\end{matrix}+H_2O.$$

Vortheilhaft ist es, das mittelst Silberoxyd aus dem Jodid gebildete Hydroxyd vor dem Eindampfen gleich mit Salzsäure zu sättigen, da das Tolyltriäthylarsoniumhydroxyd sich leicht in das Arsin zu spalten scheint. Dampft man die Base erst ein, so schwimmen beim Lösen in Wasser kleine Tröpfchen auf der Oberfläche, die einen deutlichen Arsingeruch besitzen.

Das Chlorid bleibt nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung als dickes, zähes farbloses Oel zurück, in welchem nach dem Austrocknen über Schwefelsäure kleine Kryställchen zu erkennen waren. Auch andere Lösungsmittel hinterliessen es als harzige Masse.

Analysirt wurde es als Platinverbindung.

Tolyltriäthylarsoniumplatinchlorid.

$$\left[C_6H_4<\begin{matrix}As\equiv(C_2H_5)_3\\ \cdots\cdots\cdots\\ CH_3\end{matrix}\right]2.\cdots=PtCl_6.$$

Versetzt man eine nicht allzu verdünnte, wässerige Lösung des Tolyltriäthylarsoniumchlorids mit Platinchlorid, so fällt die Platindoppelverbindung sofort als gelber, kleinkrystallinischer Niederschlag aus:

$$2\left[C_6H_4<\begin{matrix}As\equiv(C_2H_5)_3Cl\\ CH_3\end{matrix}\right]+Pt.Cl_4=$$

$$\left[C_6H_4<\begin{matrix}As\equiv(C_2H_5)_3Cl\\ CH_3\end{matrix}\right]2.Pt.Cl_4.$$

Bei stärkerer Verdünnung erfolgt die Ausscheidung erst bei Abkühlung und Reiben mit einem Glasstabe. Von kaltem Wasser wird die Verbindung nur sehr wenig aufgenommen, in heissem Wasser und Alkohol ist sie dagegen leichter löslich und wird, hieraus umkrystallisirt, in Form kleiner, röthlich gelber Blättchen gewonnen, die den Schmelzpunkt 210° besitzen.

Eine Platinbestimmung ergab 21,29 % Pt, während die Formel $C_{26}H_{44}As_2PtCl_6=21,25$ % Pt verlangt. Die Analyse wurde in der Art ausgeführt, dass das luft-

trockene Salz in einem Rose'schen Tiegel zuerst schwach, dann längere Zeit im Sauerstoffstrome, später heftig im Wasserstoffstrome vor dem Gasgebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht wurde.

Triäthylarsenbenzbetaïnchlorid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (C_2H_5)_3Cl \\ COOH. \end{matrix}$$

Czimatis[1] stellte nach der von A. Michaelis und Paneck[2] bei der Benzophosphinsäure beschriebenen Methode das Triäthylphosphorbenzbetaïn dar.

In der ähnlichen Weise versuchte ich das Tolyltriäthylarsoniumchlorid zu oxydiren.

Das Chlorid wurde in Wasser gelöst, mit wenig Alkali versetzt, dann langsam die berechnete Menge Chamäleonlösung nach und nach hinzugefügt, bis nach jedesmaliger Zugabe die violette Farbe wieder ziemlich verschwunden war. Die Oxydation wurde bei 50° im Wasserbade vollzogen.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (C_2H_5)_3Cl \\ CH_3 \end{matrix} + 3O =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (C_2H_5)_3Cl \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Ist das angewandte Chlorid nicht völlig wasserfrei, so wird die Flüssigkeit, wenn die berechnete Menge Kaliumpermanganat zugesetzt ist, auch nach längerem Stehen bei 50° schwer entfärbt. Durch einige Tropfen Alkohol wird dann unverändertes Chamäleon leicht reducirt. Nach acht- bis zehntägigem Stehenlassen trat gewöhnlich die Entfärbung der Flüssigkeit ein, die von dem gebildeten Mangansuperoxyd, dass sich in Form eines braunen Niederschlages abgesetzt hatte, durch Filtration getrennt, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure übersättigt

[1] Ber. XV. 2018.

[2] Ber. XIV. 405.

wurde, um das Aetzkali zu neutralisiren. Nach vollständigem Eindampfen auf dem Wasserbade und nachfolgendem Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator wurde der Rückstand wiederholt mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen, der nur das Betaïn aufnimmt, während Chlorkalium darin unlöslich ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt das salzsaure Betaïn als strahlig krystallinische Masse zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird dasselbe gereinigt. Aus vielen Versuchsflüssigkeiten wie: Benzol, Toluol, Aceton, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. a. m. konnte das Betaïn nicht krystallisirt erhalten werden, diese fällten es aus der wässerigen bez. alkoholischen Lösung in kleinen Tröpfchen, die sich am Boden ansammelten, jedoch nicht erstarrten.

Lässt man eine wässerige Lösung im Exsiccator sehr langsam verdunsten, so überzieht das Betaïn die Wandungen des Gefässes mit langen dünnen Nadeln, die jedoch in einem für die Analyse erforderlichen Quantum nicht herzustellen waren. Bringt man diese Nadeln an die atmosphärische Luft, so ziehen sie sogleich Feuchtigkeit an und zerfliessen, während sie über Schwefelsäure aufbewahrt sehr schnell undurchsichtig werden und zerfallen.

Analysirt wurde das Betaïnchlorid als Gold- und Platindoppelsalz.

Triäthylarsenbenzbetain.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (C_2H_5)_3 \\ COO \end{matrix}$$

Durch Neutralisation des salzsauren Betaïns mit einem Alkali wird die freie Base leicht erhalten.

Am vortheilhaftesten wendet man hierzu Natriumcarbonat an, das zu der wässerigen Lösung des Chlorids im Ueberschuss zugefügt wird. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung vollzieht sich die Reaction nach der folgenden Gleichung:

$$2\left[C_6H_4<\begin{matrix}As\ (C_2H_5)_3Cl\\ COOH\end{matrix}\right]+Na_2CO_3=$$

$$2\left[C_6H_4<\begin{matrix}As\\ COO\end{matrix}\ (C_2H_5)_3\right]+2NaCl+H_2O+CO_2.$$

Es bildet sich also unter Austritt des Chlors einerseits, des Wasserstoffs andererseits ein inneres Anhydrid durch Sauerstoffbindung zwischen Arsin- und Carbonylgruppe.

Benutzt man zum Neutralisiren Kaliumhydroxyd, so muss man sehr vorsichtig mit der Zugabe desselben verfahren, da ein Ueberschuss mit dem Betaïn beim darauffolgenden Ausziehen durch den Alkohol in Lösung geht. In diesem Falle kann vor der Alkoholextraction das unveränderte Kaliumhydroxyd durch Kohlensäure in das Carbonat verwandelt und so beseitigt werden.

Man verdampft die Flüssigkeit zur Trockne und zieht das freie Betaïn mit wasserfreiem Alkohol aus, aus welchem die Base als krystallinische Masse hinterbleibt, in der lange tafelförmige Krystalle eingebettet liegen, die äusserst hygroskopisch sind, auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol dieselbe Zerfliesslichkeit zeigten.

Ueber Schwefelsäure aufbewahrt zerfällt das freie Betaïn ebenso wie das Chlorid in ein weisses Pulver, welches aus der Atmosphäre sogleich wieder Feuchtigkeit anzieht und zu einer syrupartigen Masse zerfliesst. Auch aus Wasser krystallisirt das Betaïn, doch erhält man die Krystalle weniger gut ausgebildet.

Aether, Essigäther, Benzol u. a. m. fällten das Betaïn aus Lösungen milchig-ölig.

Das freie Betaïn, welches einen bitteren Geschmack besitzt, geht mit Alkalien keine, mit Säuren dagegen leicht Verbindungen ein, von denen viele, wie das Chlorid, Bromid und Jodid, ebenso wie das Sulfat, welches lange dünne Nädelchen bildet, sich äusserst hygroskopisch zeigten und schnell zerflossen, während das Pikrat sehr

luftbeständig war, schön krystallisirte und sich durch die Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnete. Als Betaïnpikrat wurde die Base genauer analysirt.

Triäthylarsenbenzbetaïnplatinchlorid.

$$\left[C_6H_4{<}\begin{matrix}As(C_2H_5)_3Cl\\COOH\end{matrix}\right]2\ PtCl_4.$$

Versetzt man die Lösung des Betaïnchlorid mit Platinchlorid, so tritt bei nicht allzustarker Verdünnung sofort eine krystallinische Fällung des Platindoppelsalzes ein. Bei weniger concentrirten Lösungen scheidet sich die Doppelverbindung ähnlich wie bei dem Tolyltriäthylarsoniumchlorid erst nach längerem Stehen oder bei Abkühlung und Reiben mit einem Glasstabe aus.

$$2\left[C_6H_4{<}\begin{matrix}As(C_2H_5)_3Cl\\COOH\end{matrix}\right]+PtCl_4=$$
$$\left[C_6H_4{<}\begin{matrix}As(C_2H_5)_3Cl\\COOH\end{matrix}\right]2\,.\,PtCl_4.$$

Das Triäthylarsenbenzbetaïnplatinchlorid ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich. Durch Umkrystallisiren aus heissem etwas salzsäurehaltigem Wasser erhält man es in Form kleiner hellgelber Blättchen, die bei 225° schmelzen und bei höherer Temperatur zu sieden beginnen.

0,1826 lufttrockenes Salz hinterliess, vor dem Gasgebläse heftig geglüht, 0,0370 metallisches Platin. Der Tiegel wurde dann noch abwechselnd im Sauerstoff- und Wasserstoffstrom geglüht, indess blieb das Gewicht wie zuvor constant.

Für $C_{26}H_{40}O_4As_2PtCl_6$

Gefunden:	Berechnet:
20,263% Pt.	20,646% Pt.

Triäthylarsenbenzbetaïngoldchlorid.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}As(C_2H_5)_3Cl.AuCl_3\\COOH\end{matrix}$$

Fügt man zu einer Betaïnchloridlösung Goldchlorid, so entsteht eine gelbe Fällung des Golddoppelsalzes, das

sich nicht gleich krystallinisch abscheidet, sondern die Flüssigkeit milchig trübt, aus der sich eine voluminöse Masse absetzt, die bald erstarrt.

$$C_6H_4\begin{cases}As\equiv(C_2H_5)_3\,Cl\\COOH\end{cases}+AuCl_3=$$

$$C_6H_4\begin{cases}As\equiv(C_2H_5)_3\,Cl.AuCl_3\\COOH.\end{cases}$$

Alkohol nimmt das Salz leicht auf. Die Verbindung wird hieraus in dünnen Krystallblättchen erhalten, die in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem Wasser ein wenig leichter löslich sind. Lässt man eine heiss gesättigte, wässerige Lösung erkalten, so bildet das Goldsalz schöne Blättchen, ähnlich wie die aus Alkohol erhaltenen. Diese Lösungen scheinen sich jedoch bei längerem Stehen, zumal bei Lichtzutritt, unter Goldausscheidung und Braunfärbung etwas zu verändern. Sehr schön krystallisirt das Golddoppelsalz aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser in äusserst langen, dünnen, goldgelben Nadeln, die den Schmelzpunkt 165° zeigen und sehr haltbar und lichtbeständig sind.

0,1563 g Substanz ergaben 0,0515 metallisches Gold.

Für $C_{13}H_{20}O_2AsAuCl_4$:

Berechnet:	Gefunden:
33,28% Au.	32,95% Au.

Das lufttrockene Salz wurde in einem Rose'schen Tiegel zuerst sehr vorsichtig, später heftig vor dem Gebläse erhitzt und zur Wägung gebracht. Da das Arsen sich mit dem Golde zu einer schwer oxydirbaren Legirung verbunden haben konnte, so wurde das zuvor schon geglühte Gold nochmals abwechselnd im Sauerstoff- und Wasserstoffstrome stark erhitzt, doch war durch die nachherige Wägung keine Gewichtsdifferenz zu constatiren, so dass bei dieser Goldbestimmung ebenso wie bei den beschriebenen Platinverbindungen anhaltendes Glühen vor dem Gasgebläse genügte, um sämmtliches Arsen zu verflüchtigen.

Triäthylarsenbenzbetaïnpikrat.

$$C_6H_4 \begin{cases} As \equiv (C_2H_5)_3 . O(NO_2)_3C_6H_2 \\ COOH. \end{cases}$$

Das Betaïn geht auch mit der Pikrinsäure, dem Trinitrophenol, wie schon oben erwähnt, eine Verbindung ein. Fügt man zu einer freien Betaïnlösung eine kalt gesättigte wässerige Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat meist gleich fein krystallisirt aus, in concentrirteren Lösungen bedeckt es die Wandungen des Gefässes oft mit harzigen kleinen Tröpfchen, die beim Erwärmen wieder in Lösung gehen und beim Erkalten das Pikrat in kleinen sternförmig gruppirten Kryställchen absetzen.

$$C_6H_4 \begin{cases} As \equiv (C_2H_5)_3 \\ COO \end{cases} + C_6H_2(NO_2)_3.(OH) =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} As \equiv (C_2H_5)_3 . O . (NO_2)_3C_6H_2 \\ COOH. \end{cases}$$

Alkohol löst die Verbindung sehr leicht auf, doch krystallisirt sie hieraus weniger gut, sehr schön dagegen aus stark gewässertem heissen Alkohol in goldgelben Blättchen, die den Schmelzpunkt 155° besitzen.

Von Aether wird das Pikrat nicht aufgenommen.

Die Elementaranalyse und Arsenbestimmung lieferten auf die Formel $C_{19}H_{22}N_3O_8As$ stimmende Werthe.

0,2799 g Substanz ergaben mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt 0,4551 CO_2 und 0,114 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,62 %,	C = 44,33 %,
H = 4,31 %.	H = 4,53 %.

0,2515 g Pikrat lieferte 18,8 ccm Stickstoff unter einem Druck von 770 mm Quecksilber bei 24° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,219 %.	N = 8,496 %.

0,3663 g Substanz wurden mit Aetzkalk im Sauerstoff in einem Verbrennungsrohr zuerst vorsichtig, dann heftig

geglüht, die Kalksalze in Salzsäure gelöst, filtrirt und in der Wärme bei ungefähr 70° längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, hiermit noch einige Zeit stehen gelassen, das ausgeschiedene Schwefelarsen in Ammoniak gelöst, um möglichst vom beigemengten Schwefel zu trennen, mit Salzsäure wieder ausgefällt, der Niederschlag zur vollständigen Schwefelbefreiung mit Wasser, Alkohol, Aether und zuletzt mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und zur Wägung gebracht. Es resultirte: 0,08506 $As_2S_3 = 0{,}05187$ As.

Berechnet:	Gefunden:
As = 14,17 %	As = 14,68 %

Nitrirungs- und Zersetzungsversuche des Betaïns.

Concentrirte Salpetersäure wirkt selbst bei Gegenwart von Schwefelsäure auf das Betaïn in der Kälte absolut nicht ein. Auf dem Wasserbade lange Zeit erhitzt, tritt eine sehr schwache Gelbfärbung auf und erst bei erhöhter Temperatur über der directen Gasflamme waren rothe Dämpfe von NO_2 wahrzunehmen, die aber lediglich von der Zersetzung der Salpetersäure in der Hitze herrührten ($2HNO_3 = H_2O + O + 2NO_2$). Bei dem Vermischen des Reactionsproductes mit Wasser bemerkte man keine Ausscheidung eines etwa entstandenen Nitrokörpers. Da derselbe in Wasser jedoch auch löslich sein konnte, so wurde die wässerige Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, eingedampft und der über Schwefelsäure getrocknete Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach dem Entfernen desselben repräsentirte sich das Auszugsproduct als eine schwach bräunlich gefärbte Masse, die schon in ihrer Krystallform das unzersetzte Betaïn verrieth.

Platinchlorid erzeugte in der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag, der vollkommen dem Triäthylarsenbenzbetaïnplatinchlorid ähnelte und umkrystallisirt durch den Schmelzpunkt 225° sich auch als solches identificirte.

Letts[1] und Czimatis[2] studirten die Zersetzungsproducte des Triäthylphosphorbetaïns und des Trimethylphosphorbenzbetaïns genauer und fanden, dass sich diese Betaïne, mit überschüssiger Kalilauge erhitzt, leicht zerlegen liessen, so dass letztere in Trimethylphosphinoxyd und Benzoësäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}P\equiv(CH_3)_3\,Cl\\COOH\end{matrix}+K(OH)=$$

$$(CH_3)_3\equiv P=O+C_6H_5COOH+KCl.$$

Hierdurch wurde nun die Vermuthung nahe gelegt, dass das Triäthylarsenbenzbetaïn eine ähnliche Spaltung erleiden dürfte, wie es auch in der That der Fall war. Allerdings ging diese Umwandlung nicht so glatt wie bei der Phosphorverbindung von Statten.

Behufs Ausführung dieses Versuches wurde das Betaïn mit verdünnter Lauge erhitzt, die indessen keine Spaltung herbeizuführen im Stande war. Concentrirte Kalilauge schien dagegen schon nach fünf Minuten langem Sieden einzuwirken; die Flüssigkeit trübte sich unter Abscheidung eines auf der Oberfläche schwimmenden Oeles, das im Scheidetrichter gesammelt wurde. Dieses Oel löste sich leicht in Wasser. Das Triäthylarsinoxyd lag demnach augenscheinlich nicht vor. Zur Feststellung wurde das Oel, dem noch Kalilauge anhaftete, mit Kohlensäure behandelt und die Flüssigkeit eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahirt, filtrirt und wieder eingedampft.

Es liess sich dann schon äusserlich das Betaïn erkennen, welches auch wirklich mit Platinchlorid und Salzsäure das Doppelsalz mit dem zutreffenden Schmelzpunkte 225° lieferte. Benzoësäure war in der Lauge nicht nachzuweisen.

Acht Stunden langes Erhitzen am Rückflusskühler führte endlich die erwartete Zersetzung des Betaïns herbei. Da die erhaltene Benzoësäure jedoch in keinem

[1] Trans. Roy. Soc. Edinb. XXX, 1, 319.
[2] Ber. XV, 2020.

Verhältniss zu der angewandten Substanz stand, das ausgeschiedene Oel zum grossen Theil noch unverändertes Betaïn enthielt, so wurde eine neue Versuchsmenge mit alkoholischem Kali zwanzig Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit hatte sich auf dem Boden des Kochkolbens eine ölige Flüssigkeit abgesondert. Der Alkohol wurde abdestillirt; er besass einen durchdringenden Arsingeruch, der durch Wasserzutritt noch wesentlich gesteigert wurde, indem die zugleich milchig getrübte Flüssigkeit unter Absetzen kleiner Oeltröpfchen sich allmählich wieder aufhellte. Dieser Körper war offenbar das Triäthylarsinoxyd. Leider finden sich in der Literatur keine charakteristischen Reactionen für dieses Triäthylarsinoxyd angegeben. Landolt[1] erwähnt nur die Löslichkeit für dieses Triäthylarsinoxyd in mässig concentrirter Salpetersäure und den arsinartigen Geruch. Beide Eigenschaften waren dem im Kolben rückständigen Oel eigen, welches bei dem Verdunsten des gewässerten Alkohols wohl sich verändert und auch zum grossen Theil mitverflüchtigt hatte und in Folge dessen in nicht sehr grosser Menge zurückgeblieben war, so dass ich das weitere Verhalten dieses Körpers nicht zu erforschen vermochte. Mit Platinchlorid gab derselbe eine weisse, harzige Fällung. Gelbe Kryställchen einer Betaïnverbindung waren nicht mehr aufzufinden. Die von dem Oel getrennte Lauge wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten grosse Mengen von Benzoësäure hinterblieben, die, im Reagensglase vorsichtig erhitzt, in feinen, zarten Nädelchen sublimirte, die den richtigen Schmelzpunkt 120° aufwiesen. Die Umsetzung des Betaïns war demnach durch alkoholisches Kali vollständig gelungen.

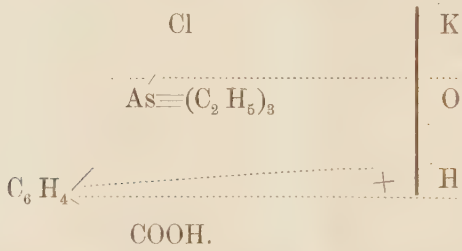
[1] Ann. 89, 321.

Ein Versuch, dieselbe Spaltung mittelst verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure zu verursachen, führte zu einem negativen Resultat.

Das Betaïn verhält sich hiernach sehr resistenzfähig gegen Säure, während dies bei dem Alkali von der Dauer der Einwirkung bedingt zu sein scheint.

Der Abbau des Betaïns kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$C_6H_4 . COOH . As(C_2H_5)_3 Cl + KOH =$$
$$C_6H_5 COOH + (C_2H_5)_3 AsO + KCl.$$



Der Umstand, dass das freie Betaïn sowie die meisten Säurederivate sehr schwierig in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten waren, veranlasste mich noch, die analogen Methylverbindungen darzustellen, die sich weit reactionsfähiger erwiesen, sich ferner auch durch ein viel grösseres Krystallisationsvermögen auszeichneten.

Tolyldimethylarsin

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As = (CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

wurde in derselben Weise wie das entsprechende Aethylarsin gewonnen.

I.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As = Cl_2 \\ CH_3 \end{matrix} + Zn(CH_3)_2 =$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \quad Cl_2 Zn(CH_3)_2 \\ CH_3. \end{matrix}$$

II.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv Cl_2 Zn(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix} + 2 . Na . OH =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As = (CH_3)_2 \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,Na\,Cl + Zn(OH)_2.$$

Der Theorie nach setzen sich 237 Theile Monotolylarsenchlorür mit 95 Theilen Zinkmethyl um. Zur Anwendung gelangten 15 g Chlorür und 10 g Zinkmethyl.

Das Tolyldimethylarsin bildet eine klare, farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die im Kohlensäurestrom constant bei 220° übergeht.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0,2191 g Arsin ergaben, mit Bleichromat im Sauerstoff verbrannt, 0,4409 CO_2 = 0,12025 C und 0,1329 H_2O = 0,014766 H.

Für $C_9H_{13}As$

berechnet:	gefunden:
C = 55,10 %	C = 54,88 %
H = 6,63 %.	H = 6,75 %.

Tolyltrimethylarsoniumjodid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As - (CH_3)_3 J \\ CH_3. \end{matrix}$$

Während Jodäthyl und Diäthyltolylarsin nur sehr träge auf einander einwirken, tritt die Reactionsfähigkeit des Jodmethyls mit dem Dimethylarsin in bedeutend erhöhtem Maasse zu Tage.

Bei dem Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten entstand sogleich eine Trübung und bald darauf eine Ausscheidung von kleinen Kryställchen. Später erhitzte sich der Krystallbrei bis zum Sieden des Jodmethyls, so dass ich das Kölbchen mit Eiswasser kühlen und mit einem Rückflusskühler in Verbindung setzen musste.

Nach circa drei Stunden war die schneeweisse Masse gänzlich erhärtet. Um ganz sicher zu sein, dass die

Addition vollständig bewirkt sei, fügte ich, da noch ein schwacher Arsingeruch wahrzunehmen war, noch Jodmethyl hinzu und erwärmte einige Zeit. Zugleich färbte sich das Jodid ein wenig gelb. Das überschüssige Jodmethyl wurde abdestillirt und das Reactionsproduct aus Wasser umkrystallisirt, aus dem es in schön ausgebildeten, breiten, flachen Tafeln hervorging, die bei 260° nicht schmolzen und bei höherer Temperatur geradeauf in die Componenten zerfielen.

Bei der Jodbestimmung lieferten 0.2083 g Substanz 0,1439 Ag J = 0,077767 J.

Für $C_{10} H_{16} As J$

berechnet:	gefunden:
J = 37,58 %.	J = 37,34 %.

Tolyltrimethylarsoniumhydroxyd

$$C_6 H_4 <^{As \equiv (CH_3)_3 . OH}_{CH_3}$$

durch dreistündiges Digeriren des Jodids mit feuchtem Silberoxyd wurde das Jod gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht:

$$\left[C_6 H_4 <^{As \equiv (CH_3)_3 J}_{CH_3}\right] + Ag_2O + H_2O = \left[C_6 H_4 <^{As \equiv (CH_3)_3 . OH}_{CH_3}\right] + 2\ Ag\ J.$$

Diese der analogen Aethylverbindung völlig ähnelnde Base konnte auch nicht im krystallinischen Zustande erhalten werden; durch Salzsäure entsteht daraus das

Tolyltrimethylarsoniumchlorid

$$C_6 H_4 <^{As \equiv (CH_3)_3 Cl}_{CH_3,}$$

welches sich im Vergleich zu der entsprechenden Aethylverbindung durch das Krystallisationsvermögen auszeichnet; indessen erwies es sich als äusserst hygroskopisch.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3OH \\ CH_3 \end{matrix} + HCl =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3Cl \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Das Chlorid analysirte ich als Platindoppelsalz.

Tolyltrimethylarsoniumplatinchlorid.

$$\left[C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3Cl \\ CH_3 \end{matrix}\right] 2PtCl_4.$$

Platinchlorid erzeugt in einer Tolyltrimethylarsoniumchloridlösung einen dunkelgelben Niederschlag, der aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, in röthlich gelben Blättchen von dem Schmelzpunkt 225° erhalten wird, und höher erhitzt, lebhaft zu sieden beginnt.

$$2\left[C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3Cl \\ CH_3 \end{matrix}\right] + PtCl_4 =$$

$$\left[C_6H_4 < \begin{matrix} As \quad (CH_3)_3Cl \\ CH_3 \end{matrix}\right]_2 . PtCl_4.$$

Die auf schon früher angegebene Weise ausgeführte Platinbestimmung lieferte auf obige Formel stimmende Werthe.

0,3223 g Substanz hinterliess 0,0756 g Platin.

Für $C_{20}H_{32}As_2PtCl_6$

berechnet:	gefunden:
Pt = 23,453 %.	Pt = 23,457 %.

Trimethylarsenbenzbetainchlorid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3Cl \\ COOH. \end{matrix}$$

Die stark verdünnte wässerige Lösung des Arsoniumchlorids wurde mit wenig Kalilauge alkalisirt, bei 50° im Wasserbade nach und nach mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat, das sich gleichfalls in starker Verdünnung (1:100) befand, oxydirt.

$$C_6H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3Cl\\CH_3\end{cases}+3O=$$

$$C^9H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3Cl\\COOH\end{cases}+H_2\dot{O}.$$

In zehn bis zwölf Tagen war die Oxydation vollendet, die Flüssigkeit gänzlich entfärbt. Nach dem Verdampfen des mit Salzsäure übersättigten Filtrates blieb das Betaïn neben Chlorcalium als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse zurück, aus der durch wiederholte Extraction mit siedendem absoluten Alkohol das Betaïn von dem Kaliumchlorid zu trennen war.

Der Alkohol hinterlässt es in kleinen, gelblichen Kryställchen, die, aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt, als farblose, durchsichtige, flache Blättchen hervorgingen. Wasser nimmt das Betaïnchlorid sehr leicht auf; es krystallisirt hieraus in kleinen Nadelbüscheln, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol auflösen.

Zur quantitativen Bestimmung glühte ich die Substanz mit Kalk. 0,311 g Substanz gaben 0,1584 AgCl = 0,03918 Cl.

Für $C_{16}H_{14}AsO_2Cl$

gefunden:	berechnet:
Cl = 12,59 %	Cl = 12,84 %

Erhitzt man das Trimethylarsenbenzbetaïnchlorid vorsichtig, so zersetzt es sich bei über 400° ohne zu schmelzen. Im oberen Theil des Glases sammelte sich ein gelbliches Oel, das nach kurzer Zeit wieder erstarrte. Man bemerkt zugleich einen durchdringenden unangenehmen Arsingeruch. Höchst wahrscheinlich spaltet sich das Betaïn in Arsin, Chlormethyl und Kohlensäure, indem der Wasserstoff der Carboxylgruppe an den Benzolrest wandert, so dass Phenyldimethylarsin entsteht, welches sich dann wieder weiter mit dem abgespaltenen Chlormethyl zu Phenyltrimethylarsoniumchlorid verbindet.

Das Zersetzungsproduct wurde in Wasser gelöst, dann Salzsäure und Platinchlorid hinzugefügt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag zeigte nach Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 218—219°; welcher mit dem von A. Michaelis und La Coste[1] für Phenyltrimethylarsoniumplatinchlorid angegebenen Schmelzpunkt 219° gut übereinstimmt. Dies spricht wohl für die Umlagerung im obigen Sinne, so dass sich der Vorgang nach folgenden Gleichungen erklären liesse:

I.

$$C_6H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3Cl\\COOH\end{cases} =$$

$$C_6H_5-As\begin{cases}CH_3\\CH_3.\end{cases} + CH_3Cl + CO_2.$$

II.

$$C_6H_5-As\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + CH_3Cl =$$

$$C_6H_5-As\begin{cases}(CH_3)_3\\Cl.\end{cases}$$

III.

$$\left[C_6H_5-As\begin{cases}(CH_3)_3\\Cl\end{cases}\right] + PtCl_4 =$$

$$\left[C_6H_5-As\begin{cases}(CH_3)_3\\\text{———}\end{cases}\right]_2 = PtCl_6.$$

Tolyltrimethylarsenbenzbetaïnplatinchlorid.

$$\left[C_6H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3Cl\\COOH\end{cases}\right]_2 . PtCl_4.$$

Platinchlorid fällt aus einer Betaïnchloridlösung das Doppelsalz in zarten, gelben Kryställchen, die, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, kleine blassgelbe Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 255° lieferten:

$$2\left[C_6H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3Cl\\COOH\end{cases}\right] + PtCl_4 =$$

$$\left[C_6H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3Cl\\COOH\end{cases}\right]_2 . PtCl_4.$$

[1] Ann. 207, 206.

0,1968 g Substanz gaben 0,0430 g Platin.

Für $C_{20}H_{28}N_4As_2PtCl_6$

berechnet:	gefunden:
Pt = 21,87 %.	Pt = 21,85 %.

Trimethylarsenbenzbetaïngoldchlorid.

$$C_6H_4 \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3 \\ COOH \end{matrix} AuCl_4.$$

Dieses Goldsalz entsteht in derselben Weise wie die eben angeführte Platinverbindung, besitzt eine goldgelbe Farbe und schmilzt bei 198°.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv C(H)_3Cl_3 \\ COOH \end{matrix} + AuCl_3 =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3 \\ COOH \end{matrix} AuCl_4$$

0,201 g Substanz gaben 0,0779 g Gold.

Für $C_{10}H_{14}O_2AsAuCl_4$

berechnet:	gefunden:
Au = 38,90 %.	Au = 38,76 %.

Trimethylarsenbenzbetaïn.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3. \\ COO \end{matrix}$$

In ganz ähnlicher Weise, wie sich das Triäthylarsenbenzbetaïn darstellen lässt, wird auch dieses Methylbetaïn aus dem Chlorid mittelst Natriumcarbonat gewonnen.

$$2\left[C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3Cl \\ COOH \end{matrix}\right] + Na_2CO_3 =$$

$$2\left[C_6H_4 \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3 \\ COO \end{matrix}\right] + NaCl + H_2O + CO_2.$$

Das freie Betaïn krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in dünnen, flachen Tafeln mit $2^1/_2$ Molekül Wasser, die luftbeständig sind und ohne zu schmelzen in der Hitze zersetzt werden.

Mit alkoholischem Kali längere Zeit gekocht, zerfällt es in Trimethylarsinoxyd und Benzoësäure.

$$C_6H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3\,Cl\\COOH\end{cases}+K.OH=$$

$$(CH_3)_3\equiv As=O+C_6H_5\,COOH+KCl.$$

Der Nachweis wurde, wie dies bei dem Aethylbetaïn mitgetheilt, geliefert.

Die Analyse führte zu den von der Theorie verlangten Zahlen.

0,1636 g bei 100° getrocknetes krystallwasserfreies Betaïn gaben mit gepulvertem Bleichromat gemischt und verbrannt 0,2981 CO_2 = 0,0813 C und 0,0808 H_2O = 0,00898 H.

Für $C_{10}H_{13}O_2As$

berechnet:	gefunden:
C = 50,00 %	C = 49,69 %
H = 5,42 %	H = 5,54 %

Krystallwasserbestimmung: 0,1988 Betaïn verloren durch längeres Erhitzen auf 100° = 0,033 an Gewicht, welches auch constant blieb, wenn das Salz noch längere Zeit im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde. Diesem Verlust kommt ein Krystallwassergehalt von 2½ Molekül Wasser auf ein Molekül Betaïn annähernd gleich.

Für 2½ Molekül Wasser

berechnet:	gefunden:
H_2O = 18,75 %.	H_2O = 19,90 %.

Da das Betaïn aus Alkohol krystallisirte, so konnte auch dieser die Krystallflüssigkeit ausmachen; in diesem Falle würde der Verlust ungefähr einem Molekül Alkohol entsprechen.

Berechnet:	Gefunden:
C_2H_5OH = 19,17 %.	C_2H_5OH 19,90 %.

Behufs Feststellung der Thatsache erhitzte ich das Betaïn in einem kleinen Gläschen, welches mit einem Vorlegeröhrchen verbunden worden, und in welches die Krystallflüssigkeit

durch trockene Luft übergetrieben wurde. Hierauf wurde das Röhrchen mit Pottasche, Jod und Wasser beschickt, dann zugeschmolzen und erwärmt. In der wasserhellen klaren Flüssigkeit hatte sich kein Jodoform gebildet, während in einem Controllröhrchen 0,03 Alkohol durch die Jodoformreaction noch deutlich nachzuweisen war, so dass man den Gewichtsverlust auf Wasser zu beziehen genöthigt ist.

Trimethylarsenbenzbetaïnbromid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3\,Br \\ COOH. \end{matrix}$$

Durch Neutralisation des Betaïns mit Bromwasserstoff gewinnt man das Bromid

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3 \\ COO \end{matrix} + HBr =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} As \equiv (CH_3)_3\,Br \\ COOH, \end{matrix}$$

welches aus Alkohol wasserfrei in kleinen Nadeln krystallisirt, die gegen 260—270° ohne zu schmelzen ähnlich wie das Chlorid unter Auftreten von Arsingeruch zerfallen. Zur Analyse reichte die Substanz nicht aus.

Trimethylarsenbenzbetaïnsulfat

bildet aus Alkohol krystallisirt schön ausgebildete lange dünne Nadeln, die bei 80° flüssig wurden, nach dem Erkalten wieder erstarrten und dann erst bei 205° wieder schmolzen.

Leider hatte ich von diesem Sulfat durch Umkrystallisiren zu wenig Substanz erhalten, um eine Elementaranalyse oder Schwefelbestimmung ausführen zu können, so dass es nicht festgestellt ist, ob das Sulfat ein neutrales Salz vorstellt, oder ein saures, wie es das Trimethylphosphorbenzbetaïn[1] bildet.

[1] Ber. XV, 2020.

Trimethylarsenbenzbetaïnnitrat.

$$C_6H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3.NO_3\\COOH.\end{cases}$$

Betaïn löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure. Nach dem Einengen scheidet sich das Nitrat aus, welches aus Alkohol in zarten Blättchen erhalten wird, die kein Krystallwasser enthalten und den Schmelzpunkt 230° besitzen.

$$C_6H_4\begin{cases}As(CH_3)_3\\COO\end{cases}+HNO_3=$$

$$C_6H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3.NO_3\\COOH.\end{cases}$$

0,2498 g Substanz ergaben bei 20° und einem Quecksilberdruck von 758 mm = 10,4 ccm Stickstoff.

Für $C_{10}H_{14}AsNO_5$

berechnet:	gefunden:
N = 4,62 %.	N = 4,78 %.

Trimethylarsenbenzbetainpikrat.

$$C_6H_4\begin{cases}As\equiv(CH_3)_3\\|\\COOH.\end{cases}O.(NO_2)_3C_6H_2$$

Pikrinsäure veranlasst in einer Betaïnlösung die Bildung des Pikrates in Form einer klein-krystallinischen Fällung, die aus heissem, stark gewässertem Alkohol die Verbindung beim Erkalten in schönen goldgelben Blättchen ausscheidet, deren Schmelzpunkt bei 185° liegt.

0,2412 g Substanz gab 19,5 ccm Stickstoff bei 22° und einem Druck von 762 mm Quecksilber.

Für $C_{16}H_{16}AsN_3O_8$

berechnet:	gefunden:
N = 8,96 %.	N = 9,18 %.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im Rostocker Universitätslaboratorium im Wintersemester 1892/93 und im Sommersemester 1893 ausgeführt.

An dieser Stelle sage ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung, welche derselbe jederzeit mir bei der Ausführung dieser Arbeit zugewendet hat.